



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 647 591 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **94115165.6**

⑮ Int. Cl. 6: **C01B 33/193, C08K 3/36,
C08L 21/00**

⑯ Anmeldetag: **27.09.94**

⑭ Priorität: **07.10.93 DE 4334201
30.07.94 DE 4427137**

⑰ Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.95 Patentblatt 95/15

⑱ Erfinder: **Esch, Heinz
Kölnstrasse 367
D-53117 Bonn (DE)**
Erfinder: **Görl, Udo, Dr.
Herderstrasse 38
D-53332 Bornheim (DE)**
Erfinder: **Kuhlmann, Robert
Paul-Keller-Strasse 24
D-50374 Erftstadt (DE)**
Erfinder: **Rausch, Ralf, Dr.
In den Benden 18
D-52372 Kreuzau (DE)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT LU NL

⑯ Fällungskieselsäuren.

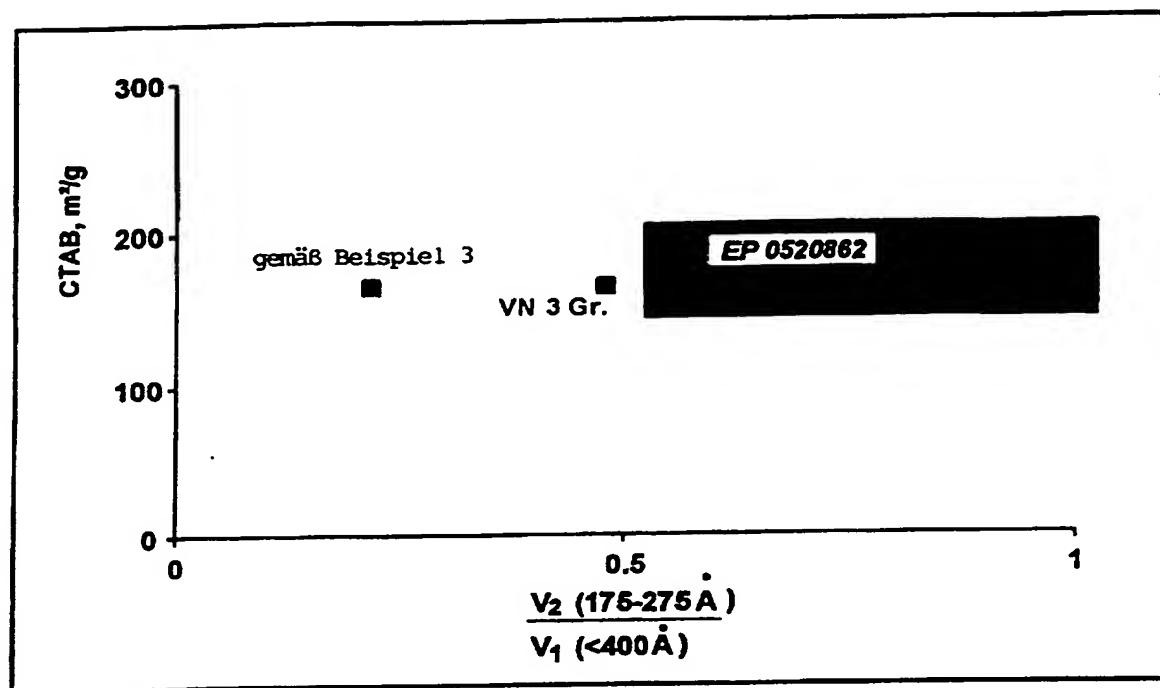
⑯ Eine Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalischchemischen Parametern:

| | |
|---|------------------------------|
| BET-Oberfläche | 35 bis 350 m ² /g |
| Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche | 0,8 bis 1,1 |
| Porenvolumen PV | 1,6 bis 3,4 ml/g |
| Silanolgruppendichte (V ₂ = Verbrauch an NaOH) | 6 bis 20 ml |
| Mittlere Aggregatgröße | 250 bis 1500 nm |
| CTAB-Oberfläche | 30 bis 350 m ² /g |
| DBP-Zahl | 150 bis 300 ml/100 g |
| V ₂ /V ₁ nach Hg-Porosimetrie | 0,19 bis 0,46 |
| DBP/CTAB | 1,2 bis 2,4 |

EP 0 647 591 A1

wir hergestellt, indem man Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60 bis 95 °C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 7,5 bis 10,5 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration in der Fällsuspension von 80 bis 120 g/l durchführt, den pH-Wert auf einen Wert gleich oder kleiner 5 einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, trocknet und gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

Die Fällungskieselsäure wird als Füllstoff in vulkanisierbaren Kautschukmischungen und Vulkanisaten eingesetzt.



F I G U R 5

Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäuren, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Kautschukmischungen.

Fällungskieselsäuren können in Kautschukmischungen eingearbeitet werden (S. Wolff, Kautschuk und Gummikunstst. 7 (1988) S. 674). Bekannte Kieselsäuren lassen sich in Kautschukmischungen, besonders bei hohen Füllgraden, nur sehr schlecht dispergieren. Diese schlechte Dispergierbarkeit ist eine der Ursachen, weshalb hohe Kieselsäurefüllgrade in Reifenmischungen nur selten zum Einsatz kommen. Die schlechte Dispergierbarkeit kann zum einen in der Herstellung der gefällten Kieselsäuren liegen. Durch Trocknung, schlechte Vermahlung oder auch zu harte Granulation hervorgerufen, können in der Gummimischung schwer dispergierbare Kieselsäurepartikel (Stippen) vorliegen. Diese können mit dem bloßen Auge erkannt werden.

Zum anderen sind Kieselsäuren sehr polar und daher mit den unpolaren Polymeren der Kautschukmischung nur schlecht phasenverträglich. Diese Form der Dispersion findet auf der Grundlage der Kieselsäureaggregate statt. Sie ist nur mit Hilfe eines Lichtmikroskops zu beurteilen und wird als Mikrodispersion bezeichnet.

Aus dem Dokument EP-A 0 520 862 sind Fällungskieselsäuren, die als Füllstoff in Kautschukmischungen für Reifen eingesetzt werden können, bekannt.

Aus dem Dokument EP-A 0 157 703 ist eine Fällungskieselsäure, die gemäß dem Dokument EP-A 0 501 227 als Füllstoff in Kautschukmischungen für Reifen eingesetzt werden kann, bekannt.

Die bekannten Fällungskieselsäuren haben den Nachteil, daß sie eine schlechte Mikrodispersion besitzen.

Es bestand somit die Aufgabe, eine Fällungskieselsäure mit einer optimalen Phasenverträglichkeit Kautschuk, Polymer und einer guten Mikrodispersion zu entwickeln.

Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

| | | |
|----|--|---|
| 25 | BET-Oberfläche Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche Porenvolumen PV Silanolgruppendiffizite (V_2 = Verbrauch an NaOH) Mittlere Aggregatgröße CTAB-Oberfläche DBP-Zahl V_2/V_1 nach Hg-Porosimetrie vorzugsweise DBP/CTAB | 35 bis 350 m ² /g 0,8 bis 1,1 1,6 bis 3,4 ml/g 6 bis 20 ml 250 bis 1500 nm 30 bis 350 m ² /g 150 bis 300 ml/100 g 0,19 bis 0,46, 0,20 bis 0,23 1,2 bis 2,4 |
| 30 | | |
| 35 | | |

Die physikalisch-chemischen Parameter werden mit den folgenden Meßmethoden bestimmt:

| | | |
|----|---|---|
| 40 | BET-Oberfläche Porenvolumen Silanolgruppendiffizite Mittlere Aggregatgröße CTAB-Oberfläche DPB-Zahl Hg-Porosimetrie | Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D Quecksilberporosimetrie nach DIN 66 133 in Sears-Zahlen nach G.W. Sears, Analyt. Chemistry 12, 1982-83 (1956) Photonenkorrelationsspektroskopie bei pH 9, gemäß Jay, Janzen und Kraus in "Rubber Chemistry and Technology" 44 (1971), 1287 ASTM D 2414-88 DIN 66 133 |
| 45 | | |

50 Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann insbesondere die folgenden physikalisch-chemischen Kennwerte aufweisen:

| BET-Oberfläche (m ² /g) | HG-Porosimetrie (ml/g) | Sears-Zahl V ₂ NaOH(ml) | Mittl. Aggregatgröße (nm) |
|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| 35 - 100 | 2,5 - 3,4 | 6 - 12 | 900 - 1500 |
| 100 - 150 | 2,4 - 3,2 | 8 - 15 | 400 - 850 |
| 150 - 200 | 1,6 - 2,4 | 11 - 19 | 300 - 550 |
| 200 - 350 | 1,6 - 2,3 | 12 - 20 | 250 - 520 |

10 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure eine gute Vermahlbarkeit auf. Sie wird wiedergegeben durch die mittlere Teilchengröße nach Malvern-Laserbeugung (D(4,3)) von < = 11 µm, insbesondere < = 10 µm, gemessen nach Vermahlung auf einer Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) bei einer Durchsatzleistung von 6 kg/h.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern

| | |
|--|------------------------------|
| BET-Oberfläche | 35 bis 350 m ² /g |
| Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche | 0,8 bis 1,1 |
| Porenvolumen PV | 1,6 bis 3,4 ml/g |
| Silanolgruppendiffizite (V ₂ = Verbrauch an NaOH) | 6 bis 20 ml |
| Mittlere Aggregatgröße | 250 bis 1500 nm |
| CTAB-Oberfläche | 30 bis 350 m ² /g |
| DBP-Zahl | 150 bis 300 ml/100 g |
| V ₂ /V ₁ nach HG-Porosimetrie | 0,19 bis 0,46, |
| vorzugsweise | 0,20 bis 0,23 |
| DBP/CTAB, | 1,2 bis 2,4 |

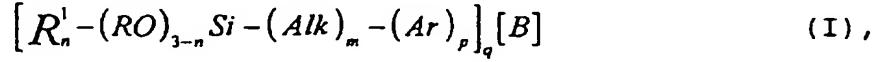
20 welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkalasilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60 bis 95 °C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 7,5 bis 10,5 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration in der Fällsuspension von 90 bis 120 g/l durchführt, den pH-Wert auf einem Wert gleich oder kleiner 5 einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, trocknet und gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man handelsübliches Natronwasserglas mit Wasser bis zu einem pH-Wert von 8 bis 9 verdünnen und zu dieser verdünnten Wasserglaslösung, die einen Gehalt an SiO₂ von ≤ 4,9 g/l aufweist, gleichzeitig konzentrierte Schwefelsäure und dieselbe Wasserglaslösung unter Beibehaltung des pH-Wertes von 8 bis 9 hinzufügen.

30 Das gleichzeitige Hinzugeben von Wasserglaslösung und Schwefelsäure (Fälldauer) kann über einen Zeitraum von bis 160 Minute, vorzugsweise größer als 90 Minuten, insbesondere innerhalb von 30 bis 90 Minuten, durchgeführt werden.

35 Dabei kann in Abhängigkeit von der Fälldauer eine unterschiedliche BET-Oberfläche der Kieselsäure eingestellt werden. So ergeben sich bei einer Fälldauer von mehr als 90 Minuten Oberflächen von 35 bis 150 m²/g und bei einer Fälldauer von 30 bis 90 Minuten Oberflächen von 150 bis 350 m²/g.

40 Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann mit Organosilanen der Formeln I bis III modifiziert werden



45 oder



in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2),
 R und R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,
 5 R: eine C₁-C₄-Alkyl, -C₁C₄-Alkoxygruppe,
 n: 0; 1 oder 2,
 Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 m: 0 oder 1,
 10 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,
 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
 x: eine Zahl von 2 bis 8,
 Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
 15 Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Die Modifizierung mit Organosilanen kann in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kieselsäure, insbesondere 2 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, durchgeführt werden, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Silan während der Mischungsherstellung (in situ) 20 oder außerhalb (vormodifiziert) durchgeführt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(triethoxysilyl-propyl)-tetrasulfan eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann in vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikropolen oder 25 Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

Die Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Silane kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren zur Kautschukmischung erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Füllstoff und Silan während des Mischprozesses bei erhöhten Temperaturen abläuft (in-situ-Modifizierung) oder in bereits vormodifizierter Form (zum Beispiel DE-PS 40 04 781), das heißt, beide Reaktionspartner werden außerhalb 30 der eigentlichen Mischungsherstellung zur Reaktion gebracht.

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formeln I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Kautschukmischungen zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein. In erster Linie gebräuchlich wäre hier ein Verschnitt zwischen Rußen (zum Beispiel Furnace-, Gas-, Flamm-, Acetylenruße) und den 35 erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, aber auch zwischen Naturfüllstoffen, wie zum Beispiel Clays, Kieselkreiden, weiteren kommerziellen Kieselsäuren und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren.

Das Verschnittsverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 - 95 % zwischen den 40 erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können in allen mit Beschleuniger/Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, 45 eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuk, Butadienkautschuk, Isoprenkautschuk, Butadien-Styrol-Kautschuk, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuk, Butylkautschuk, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den 50 genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage: Carboxylkautschuk, Epoxidkautschuk, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuk, Kautschuk aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuk.

Ebenso bekannt sind die üblichen weiteren Bestandteile wie Weichmacher, Stabilisatoren, Aktivatoren, 55 Pigmente, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel in den üblichen Dosierungen.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurte, Dichtungen, Keilriemen, Schläuche, Schuhsohlen etc.

Die Dispersion, das heißt, die Verteilung eines Stoffes (Füllstoffes) in einer Polymermischung ist von entscheidender Bedeutung für das spätere Eigenschaftsbild des diesen Stoff enthaltenen Artikels. Insbesondere die Reißwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Weiterreißwiderstand), aber auch die Hysterese- und Abriebwerte, hängen stark von der Dispersion ab (C.W. Schweitzer, W.M. Hess, J.E. Callun, Rubber World, 5 138, No. 6, 809 (1958) und 139, No. 1, 74 (1958)). (W.M. Hess, F.P. Ford, Rubber Chem. Tech., 36, No. 5, 1191 (1963)).

Der Bedeutung dieser Größe für das gummitechnische Wertebild stehen die mangelnden Möglichkeiten gegenüber, diese Größe exakt messen zu können, bzw. viele der gebräuchlichsten Methoden lassen nur eine subjektive Betrachtung und Beurteilung der Dispersion zu.

Die am weitesten verbreiteten Methoden, die Dispersion zu messen, sind in ASTM D 2663-88 beschrieben und wurden alle für die Dispersion von Ruß im Gummi entwickelt, lassen sich jedoch auch zur Messung der Dispersion von kieselsäuregefüllten Mischungen anwenden, vorausgesetzt, die Mischung enthält nur diesen Füllstoff und keine Verschnitte, zum Beispiel Ruß und Kieselsäure.

Bei einer der drei in der oben genannten Vorschrift beschriebenen Methoden handelt es sich um eine visuelle Betrachtung mit bloßem Auge oder leichter Vergrößerung mittels Mikroskop und photographischer Aufnahme der Vulkanisatproben, wobei das Ergebnis anhand einer Zahlenskala von 1 bis 5 unter Zuhilfenahme von 5 Standardphotographien bewertet wird.

Eine weitere Methode ist das Auszählen von Füllstoffagglomeraten mit einer Größe von $\geq 5 \mu\text{m}$. Hierzu wird ein Mikrotomschnitt vom Vulkanisat angefertigt und mittels Lichtmikroskopie in Durchsicht der Prozentsatz an Fläche, den diese Agglomerate einnehmen, bestimmt. Auch hier erfolgt eine Einteilung der Dispersion nach Klassen.

Die dritte, beschriebene Möglichkeit ist das Abtasten der Rauhigkeit der Vulkanisatoberfläche mittels einer Nadel. Gemessen wird hierbei die Anzahl und die durchschnittliche Höhe der Oberflächenrauhigkeit. Der Rauhigkeitsfaktor wird ebenfalls wie bei Methode 2 in einem Dispersionsindex von sehr gut bis sehr schlecht übertragen.

Die heute am häufigsten eingesetzte, wenn auch subjektive Methode, die schnell, aussagekräftig und für den Laborbetrieb am geeignetsten ist, ist die mikroskopische Methode (zum Beispiel 30-fache Vergrößerung), bei der die Bewertung der Dispersion im Vulkanisat anhand einer Zahlenskala von 1 - 10 unter Zuhilfenahme von 10 Standardphotographien durchgeführt wird.

Die Dispersion und deren oben genannte Beurteilung stellen eine Eigenschaft der Kieselsäure in der Polymermischung dar. Um den Fälltechniker bereits außerhalb, zum Beispiel einer Kautschukmischung, Aussagen über das spätere Dispersionsverhalten einer Kieselsäure in der Polymermischung machen lassen zu können, bedient er sich der Vermahlbarkeit der Kieselsäure. Mit anderen Worten, die Vermahlbarkeit der Kieselsäure und deren spätere Dispersion, zum Beispiel in Gummi, gehen weitgehend konform.

Diese Vermahlbarkeit kann charakterisiert werden, unter anderem durch die Energie, die benötigt wird, um eine bestimmte Teilchenfeinheit zu erzielen oder umgekehrt durch die Teilchenfeinheit, die sich einstellt, wenn ein Mahlaggregat bei gleicher Leistung und gleichem Produktdurchsatz betrieben wird. Als Mühlentyp wird eine Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) eingesetzt und bei einem konstanten Produktdurchsatz von 6 kg/h betrieben.

Zur Charakterisierung der Teilchenfeinheit wird der mittlere, volumengewichtete Teilchendurchmesser MTG (D(4,3)) aus der Messung mittels Laserbeugung gewählt (Fa. Malvern Instruments, Modell 2600c).

Es ergeben sich für die erfindungsgemäßen Kieselsäuren Werte $\leq 11 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 10 \mu\text{m}$, die bei herkömmlichen Kieselsäuren darüber liegen ($\geq 12 \mu\text{m}$). Dabei hat sich auch gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bereits herstellungsbedingt so fein sind, daß sie für viele technische Anwendungen im Gegensatz zu den konventionellen Produkten keiner weiteren Vermahlung bedürfen und damit auch wirtschaftliche Vorteile bieten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vulkanisierbare Kautschukmischungen, die die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, enthalten. Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der diese Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform kann sowohl als Pulver, Mikroperlen oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Silikatfüllstoffen.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren führen bei jeweils konstanter Oberfläche zu den Standardkieselsäuren aufgrund der zuvor genannten Unterschiede zu besseren Dispersionseigenschaften.

Auch bezüglich einiger anderer, wichtiger gummitechnischer Parameter zeigen die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bessere Eigenschaften als die bekannten Fällungskieselsäuren. Zu nennen wären hierbei höherer Modul, niedrigerer δ als Maß für den Rollwiderstand eines Reifens, besserer Abriebwiderstand,

niedrigere T Center-Werte, bessere Naßrutschfestigkeit, bessere Rückprallelastizität, besser im Hitzeaufbau und besser in der Viskosität.

Beispiele

5 In den Beispielen werden die folgenden Stoffe eingesetzt:

| | |
|-------------------|---|
| First Latex Crepe | - Naturkautschuk |
| Ultrasil VN 2 | - Gefällte Kieselsäure (Degussa AG) mit einer N ₂ -Oberfläche von 125 m ² /g |
| Ultrasil VN 3 | - Gefällte Kieselsäure (Degussa AG) mit einer N ₂ -Oberfläche von 175 m ² /g |
| 10 CBS | - Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid |
| TMTM | - Tetramethylthiurammonosulfid |
| Si 69 | - Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (Degussa AG) |
| DEG | - Diethylenglykol |
| VSL 1955 S 25 | - Styrol-Butadien-Kautschuk auf Basis Lösungspolymerisation mit einem Styrolgehalt von 25 % und einem Vinylgehalt von 55 % (Bayer AG) |
| 15 DPG | - Diphenylguanidin |
| Vulkanox 4020 | - N-(1,3 Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin (Bayer AG) |
| Protector G 35 | - Ozonschutzwachs |
| ZBED | - Zink-dibenzylthiocarbamat |
| 20 Buna CB 24 | - Butadienkautschuk der Bunawerke Hüls |
| Naftolen ZD | - Aromatischer Mineralölweichmacher |
| Hisil 210 | - Kieselsäure der PPG mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 130 m ² /g |
| Hisil 255 | - Kieselsäure der PPG mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 170 m ² /g |
| KS 300 | - Kieselsäure der Akzo mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 125 m ² /g |
| 25 KS 404 | - Kieselsäure der Akzo mit einer N ₂ -Oberfläche von ca. 175 m ² /g |

Folgende Prüfnormen werden angewandt:

| Prüfungen | Einheit | Norm |
|------------------------|-----------------|----------------|
| Spannungswert | MPa | DIN 53 504 |
| Compression Set B | % | ASTM D 395 |
| Verlustwinkel tan δ | - | DIN 53 513 |
| DIN-Abrieb | mm ³ | DIN 53 516 |
| Firestone Ball-Rebound | % | AD 20 405 |
| Mooney-Viskosität | ME | DIN 53 523/524 |
| Goodrich-Flexometer | | ASTM D 623 A |

Beispiel 1

40 Herstellung einer erfindungsgemäßen Kieselsäure im N₂-Oberflächenbereich von <= 100 m²/g

In einem Bottich werden unter Röhren 43,5 m³ heißes Wasser und so viel handelsübliches Natronwaserglas (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1,348) vorgelegt, bis pH 8,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 88 °C und pH 8,5 werden nun 16,8 m³ des gleichen Wasserglases und Schwefelsäure (96 %ig) in 150 Minuten gleichzeitig an gegenüberliegenden Stellen zugegeben. Es stellt sich ein Feststoffgehalt von 100 g/l ein. Danach wird weiter Schwefelsäure bis zum Erreichen von pH < 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf Filterpressen abgetrennt, gewaschen und der Pressenteig einer Sprüh-trocknung oder Drehrohrtrocknung unterzogen und gegebenenfalls vermahlen.

50 Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N₂-Oberfläche von 80 m²/g, eine Aggregatgröße von 1320 nm und eine Vermahlbarkeit von 10 µm, die Searszahl (V₂) beträgt 9,0 ml und die Hg-Porosimetrie 2,7 ml/g. Die CTAB-Oberfläche beträgt 75 m²/g. Die DBP-Zahl beträgt 236 ml/100 g. Das Verhältnis V₂/V₁ beträgt ... Das Verhältnis DBP/CTAB beträgt ...

Beispiel 2

Herstellung einer erfindungsgemäßen Kieselsäure im N₂-Oberflächenniveau von 100 - 150 m²/g

5 Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren, mit der Ausnahme, daß in der Fällvorlage und während der Fällung ein pH-Wert von 9,0 konstant gehalten wird. Nach 135 Minuten stellt sich ein Feststoffgehalt in der Fällungssuspension von 98 g/l ein.

10 Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N₂-Oberfläche von 120 m²/g, eine Vermahlbarkeit von 8,8 µm, eine Searszahl 9,1 ml bei einer Aggregatgröße von 490 nm und einem Hg-Porenvolumen von 2,85 ml/g. Die DBP-Zahl beträgt 270 ml/100 g. Die CTAB-Oberfläche beträgt 115 m²/g. Das Verhältnis V₂/V₁ beträgt ... Das Verhältnis DBP/CTAB beträgt 2,34.

Beispiel 3

15 Herstellung einer erfindungsgemäßen Kieselsäure im N₂-Oberflächenniveau von 150 - 200 m²/g

Es wird gemäß Beispiel 2 verfahren mit dem Unterschied, daß die Fällzeit auf 76 Minuten verkürzt und die Fälltemperatur auf 80 °C abgesenkt wird. Nach dieser Zeit erreicht man einen Feststoffgehalt in der Fällsuspension von 100 g/l. Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen 20 Kennwerte auf:

| | |
|--------------------|-----------------------|
| BET-Oberfläche | 184 m ² /g |
| Vermahlbarkeit von | 8,7 µm |
| Searszahl | 15,7 ml |

25

bei einer Aggregatgröße von 381 nm Hg-Porenvolumen 2,26 ml/g. Die CTAB-Oberfläche beträgt 165 m²/g. Die DBP-Zahl beträgt 255 ml/100 g. Das Verhältnis V₂/V₁ beträgt 0,2080 bis 0,2299. Das Verhältnis DBP/CTAB beträgt 1,545.

30

Beispiel 4

Bestimmung des Porenvolumens mittels Hg-Porosimetrie an den erfindungsgemäßen Kieselsäuren im Vergleich zu einigen derzeit bekannten kommerziellen Standardkieselsäuren

35

Verfahren: Hg-Porosimetrie gemäß DIN 66 133, Einpreßverfahren 7-500 bar
N₂-Oberfläche (m²/g): 100 - 150

| Produktnamen | N ₂ -Oberfläche (m ² /g) | Porenvolumen (ml/g) |
|---|--|---------------------|
| Hisil 210 | 130 | 1,54 |
| KS 300 | 125 | 1,98 |
| Ultrasil VN 2 | 125 | 1,82 |
| Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) | 120 | 2,85 |

45

N₂-Oberfläche (m²/g): 150 - 200

| Produktnamen | N ₂ -Oberfläche (m ² /g) | Porenvolumen (ml/g) |
|---|--|---------------------|
| Hisil 255 | 170 | 1,13 |
| KS 404 | 175 | 1,66 |
| Ultrasil VN 3 | 175 | 1,46 |
| Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) | 184 | 2,26 |

55

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren besitzen ein deutlich höheres Porenvolumen.

Beispiel 5

Vergleich der Sears-Zahl (V_2) als ein Maß für die OH-Gruppendiffe der erfindungsgemäßen Kieselsäuren mit kommerziellen Standardkieselsäuren

5 N_2 -Oberfläche (m²/g): 100 - 150

| Produktnam | N_2 -Oberfläche (m ² /g) | V_2 (ml) = Verbrauch an NaOH |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|
| Hisil 210 | 130 | 16,8 |
| KS 300 | 125 | 16,1 |
| Ultrasil VN 2 | 125 | 15,0 |
| Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) | 120 | 9,1 |

15 N_2 -Oberfläche (m²/g): 150 - 200

| Produktnam | N_2 -Oberfläche (m ² /g) | V_2 (ml) = Verbrauch an NaOH |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|
| Hisil 255 | 170 | 16,9 |
| KS 404 | 175 | 16,9 |
| Ultrasil VN 3 | 175 | 20,7 |
| Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) | 184 | 15,7 |

25 Je kleiner V_2 = Verbrauch an NaOH, desto niedriger ist die OH-Gruppendiffe. Der Vergleich zeigt, daß die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bis zu 40 % niedrigere Silanogruppendiffe als bekannte Fällungskieselsäuren besitzen können.

Beispiel 6

30 Bestimmung der mittleren Aggregatgröße mittels Photonenzorrelationsspektroskopie

Parameter:

35 Ultraschallzeit: 15'
 Suspensionsmittel: Isopropanol/Pentanol 10 : 1
 Einwaage: 30 mg Kieselsäure auf 10 ml Suspensionsmittel
 N_2 -Oberfläche (m²/g): 100 - 150

| Produktnam | N_2 -Oberfläche (m ² /g) | Mittlere Aggregatgröße (nm) |
|---|---------------------------------------|-----------------------------|
| Hisil 210 | 130 | 254 |
| KS 300 | 125 | 197 |
| Ultrasil VN 2 | 125 | 191 |
| Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) | 184 | 490 |

N_2 -Oberfläche (m²/g): 150 - 200

| Produktnam | N_2 -Oberfläche (m ² /g) | Mittlere Aggregatgröße (nm) |
|---|---------------------------------------|-----------------------------|
| Hisil 255 | 170 | 152 |
| KS 404 | 175 | 218 |
| Ultrasil VN 3 | 175 | 167 |
| Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) | 120 | 381 |

55 Die mittlere Aggregatgröße der erfindungsgemäßen Kieselsäuren liegt deutlich über denen der bekannten Fällungskieselsäuren.

Beispiel 7

Erfnungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 2 im Vergleich zu Ultrasil VN 2 in einer NR-Rezeptur mit Si 69

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| | | 1 | 2 |
|--|---|------|------|
| | First Latex Crepe | 100 | 100 |
| | Ultrasil VN 2 | 50 | - |
| | Erfnungsgemäße KS gemäß Beispiel 2 | - | 50 |
| | ZnO RS | 4 | 4 |
| | Stearinsäure | 2 | 2 |
| | DEG | 1 | 1 |
| | Si 69 | 3,2 | 3,2 |
| | CBS | 1,6 | 1,6 |
| | TMTM | 0,3 | 0,3 |
| | Schwefel | 0,8 | 0,8 |
| | Mooney-Viskosität (ME) | 77 | 69 |
| | Vulkanisatdaten: 150 °C/t _{gs} % | | |
| | Modul 300 % (MPa) | 8,1 | 9,0 |
| | Ball Rebound (%) | 56,8 | 58,6 |
| | DIN-Abrieb (mm ³) | 125 | 114 |
| | Goodrich-Flexometer (0,175", 108 N, RT, 18 h) T-Center (°C) | 81,2 | 70,8 |
| | MTS (DIN 53 513) tan δ / 60 °C | | |

Die erfungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 2 führt gegenüber dem in der Oberfläche vergleichbaren Ultrasil VN 2 zu niedrigeren Viskositäten, höheren Modul- und Elastizitätswerten, zu verbessertem Abrieb, niedrigerem Hitzeaufbau und niedrigerem Verlustwinkel tan δ bei 60 °C und damit niedrigerem Rollwiderstand.

Beispiel 8

Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) im Vergleich zu Ultrasil VN 3 in einer L-SBR/BR Reifenlauffläche mit Si 69

5

| | | 1 | 2 |
|----|---|-------|-------|
| 10 | VSL 1955 S 25 | 96 | 96 |
| | Buna CB 24 | 30 | 30 |
| | Ultrasil VN 3 | 80 | - |
| | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel) | - | 80 |
| | ZnO RS | 3 | 3 |
| | Stearinsäure | 2 | 2 |
| | Naftolen ZD | 10 | 10 |
| | Vulkanox 4020 | 1,5 | 1,5 |
| | Protektor G 35 | 1 | 1 |
| | Si 69 | 6,4 | 6,4 |
| 20 | CBS | 1,5 | 1,5 |
| | DPG | 2 | 2 |
| | ZBED | 0,2 | 0,2 |
| | Schwefel | 1,5 | 1,5 |
| | Mooney-Viskosität (ME) | 72 | 68 |
| | Vulkanisatdaten: 150 °C/t ₅₅ % | | |
| 25 | Modul 300 % (MPa) | 8,9 | 9,3 |
| | Ball Rebound (%) | 52,6 | 54,7 |
| | MTS (DIN 53 513) | | |
| | tan δ / 0 °C | 0,480 | 0,501 |
| | tan δ / 60 °C | 0,152 | 0,144 |

Die erfindungsgemäße Kieselsäure besitzt niedrigere Viskosität, höheres Modul, höhere Elastizität und besonders wichtig, höhere Naßrutschfestigkeit bei niedrigem Rollwiderstand gegenüber VN3.

35 Beispiel 9

Vergleich der Dispersion der erfindungsgemäßen Kieselsäure (Beispiel 2) gegen Ultrasil VN 2 (gleiche N₂-Oberfläche von ca. 120 m²/g) (in Anlehnung an die Philipps-Methode, beschrieben in der Technischen Info-Broschüre 102 A)

40

Aus einer 6-mm-Vulkanisatplatte der Rezeptur gemäß Beispiel 8, gefüllt mit 80 Teilen Ultrasil VN 2 bzw. der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2, bezogen auf 100 Teile Kautschuk wird mittels eines Vibracut der Firma FTB-Feinwerktechnik ein ca. 20 - 30 µm dicker (Fläche ca. 5 x 5 mm) Gummistück herausgeschnitten. Diese Gummiprobe wird auf einen Glasträger übertragen und mit einem zweiten Glasträger abgedeckt. Diese so vorbereitete Probe wird mittels eines Lichtmikroskops mit Aufsichtvorsatz untersucht und in Form eines Negativs mit 55-facher Vergrößerung abgebildet. Von diesem Negativ wird ein Positiv mit der gewünschten Endvergrößerung erstellt.

Die Bewertung der Dispersion gemäß der Philipps-Methode anhand von 10 Standardfotografien erfolgt wie u. a. angegeben

50

55

| Nummer | Dispersion |
|--------|---------------|
| 1 - 2 | sehr schlecht |
| 3 - 4 | schlecht |
| 5 - 6 | ausreichend |
| 7 - 8 | gut |
| 9 - 10 | sehr gut |

5

Die Beurteilung der Dispersion von Ultrasil VN 2 ergibt die Bewertungszahl 5 und damit ausreichend, die der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2 die Bewertungszahl 9 und damit sehr gut.

Beispiel 10

10 Vergleich der Dispersion der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 3 gegen Ultrasil VN 3 (gleiche N₂-Oberfläche von ca. 175 m²/g)

15 Rezeptur, Vorgehensweise und Beurteilung gehen analog dem Beispiel 9.
Die Beurteilung der Dispersion von Ultrasil VN 3 ergibt die Bewertungszahl 2 und damit sehr schlecht, die der erfindungsgemäßen Kieselsäure gemäß Beispiel 3 die Bewertungszahl 8 und damit gut.

Beispiel 11

20 Ermittlung der Dispersion mittels Rauhigkeitsmessung mit einem Gerät der Firma Federal, Dispersion-Analyse EM D-4000-W7. Vergleich zwischen Ultrasil VN 2 und der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2.

25 Aus einer 2 mm-Vulkanisatplatte der Rezeptur gemäß Beispiel 8, gefüllt mit 80 Teilen Ultrasil VN 2 bzw. der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, wird mittels einer vom oben genannten Gerätehersteller mitgelieferten Schneideeinrichtung ein Gummistück (20 x 2 mm) abgeschnitten und in eine vom Gerätehersteller vorgesehene Haltevorrichtung eingespannt. Mit Hilfe einer 30 Diamantnadel wird die Oberfläche des Vulkanisates abgetastet und dabei die aufgrund der Dispersion hervorgerufene Oberflächenrauhigkeit ermittelt. Dieses Verfahren lässt eine quantitative Aussage über die Dispersion zu, indem vom Gerät eine Größe F²H ermittelt wird. F bedeutet hierbei die Anzahl der Peaks und H deren durchschnittliche Höhe. Die Dispersion des Füllstoffs in der Vulkanisatprobe ist dabei umso besser, je niedriger dieser Parameter ist.

35 Der Parameter F²H bei obengenannten Füllstoffen ergab:

40

| | Ultrasil VN 2 | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 2) |
|------------------|---------------|---|
| F ² H | 82366 | 32556 |

45 Die erfindungsgemäße Kieselsäure besitzt somit eine deutlich bessere Dispersion. Die Ergebnisse aus Beispiel 9 werden hiermit auch mit dieser Methode bestätigt.

Beispiel 12

50 Vergleich der Dispersion von Ultrasil VN 3 und der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 3 mit Hilfe der Rauhigkeitsmessung aus Beispiel 11.

Füllgrad und Vorgehensweise gehen hierbei analog Beispiel 11.

55

| | Ultrasil VN 3 | Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) |
|------------------|---------------|---|
| F ² H | 55601 | 22602 |

55 Die erfindungsgemäße Kieselsäure besitzt deutlich bessere Dispersionseigenschaften als VN 3. Die gemäß Beispiel 10 gefundenen Ergebnisse werden auch mit dieser Methode bestätigt.

Eine Gegenüberstellung der wesentlichen physikalisch-chemischen Parameter der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure mit denen der bekannten Fällungskieselsäure ist in den Zeichnungen dargestellt. Es

zeigen

Figur 1 das Verhältnis CTAB zu DPB
 Figuren 2 bis 4 das Verhältnis CTAB zu DPB
 Figur 5 das Verhältnis CTAB zu V_2/V_1
 5 Figur 6 das Verhältnis CTAB zu DBP/CTAB

Patentansprüche

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

| | |
|--|------------------------------|
| BET-Oberfläche | 35 bis 350 m ² /g |
| Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche | 0,8 bis 1,1 |
| Porenvolumen PV | 1,6 bis 3,4 ml/g |
| Silanolgruppendiffiziente (V_2 = Verbrauch an NaOH) | 6 bis 20 ml |
| Mittlere Aggregatgröße | 250 bis 1500 nm |
| CTAB-Oberfläche | 30 bis 350 m ² /g |
| DBP-Zahl | 150 bis 300 ml/100 g |
| V_2/V_1 nach Hg-Porosimetrie | 0,19 bis 0,46 |
| DBP/CTAB | 1,2 bis 2,4 |

2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern:

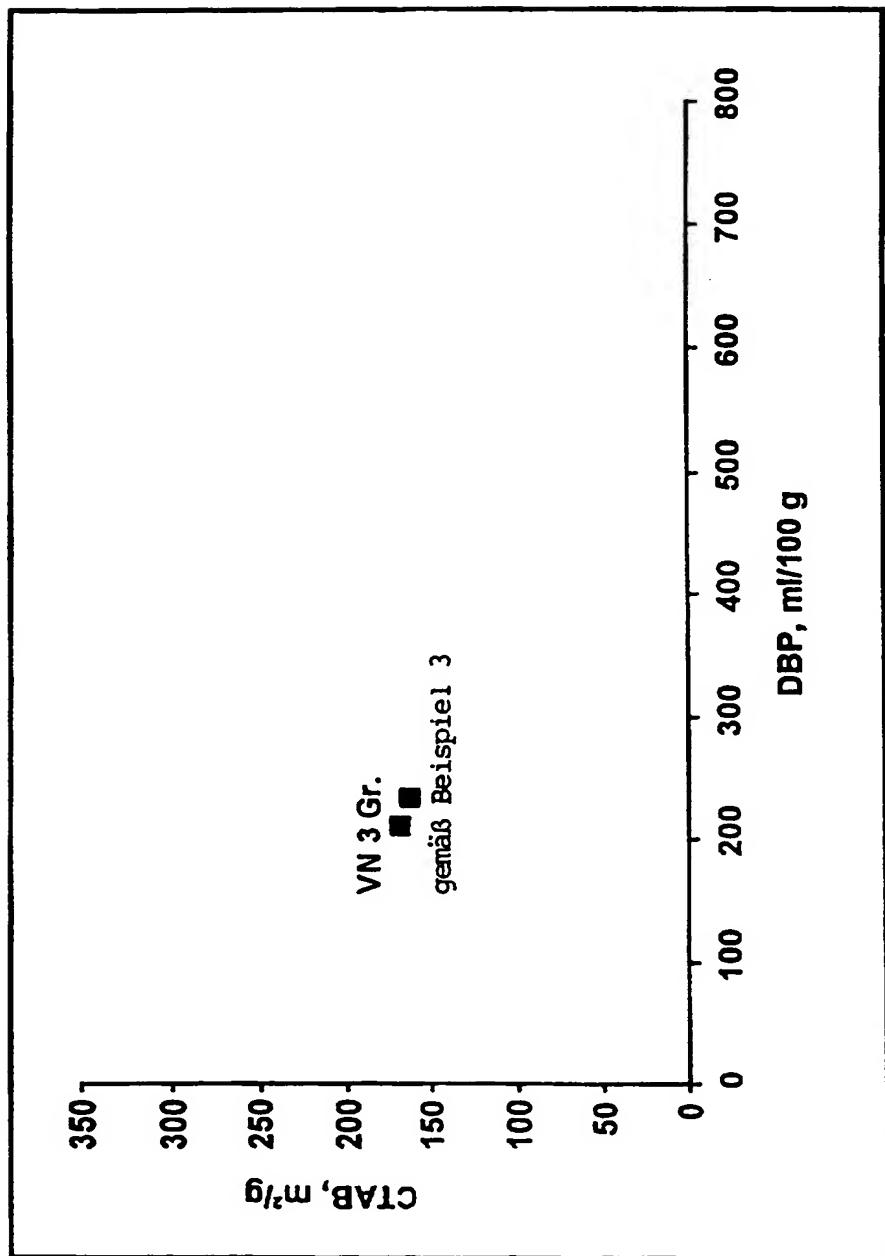
| | |
|--|------------------------------|
| BET-Oberfläche | 35 bis 350 m ² /g |
| Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche | 0,8 bis 1,1 |
| Porenvolumen PV | 1,6 bis 3,4 ml/g |
| Silanolgruppendiffiziente (V_2 = Verbrauch an NaOH) | 6 bis 20 ml |
| Mittlere Aggregatgröße | 250 bis 1500 nm |
| CTAB-Oberfläche | 30 bis 350 m ² /g |
| DBP-Zahl | 150 bis 300 ml/100 g |
| V_2/V_1 nach Hg-Porosimetrie | 0,19 bis 0,46 |
| DBP/CTAB | 1,2 bis 2,4 |

dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60 bis 95 °C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 7,5 bis 10,5 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration in der Fällsuspension von 90 bis 120 g/l durchführt, den pH-Wert auf einen Wert gleich oder kleiner 5 einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, trocknet und gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

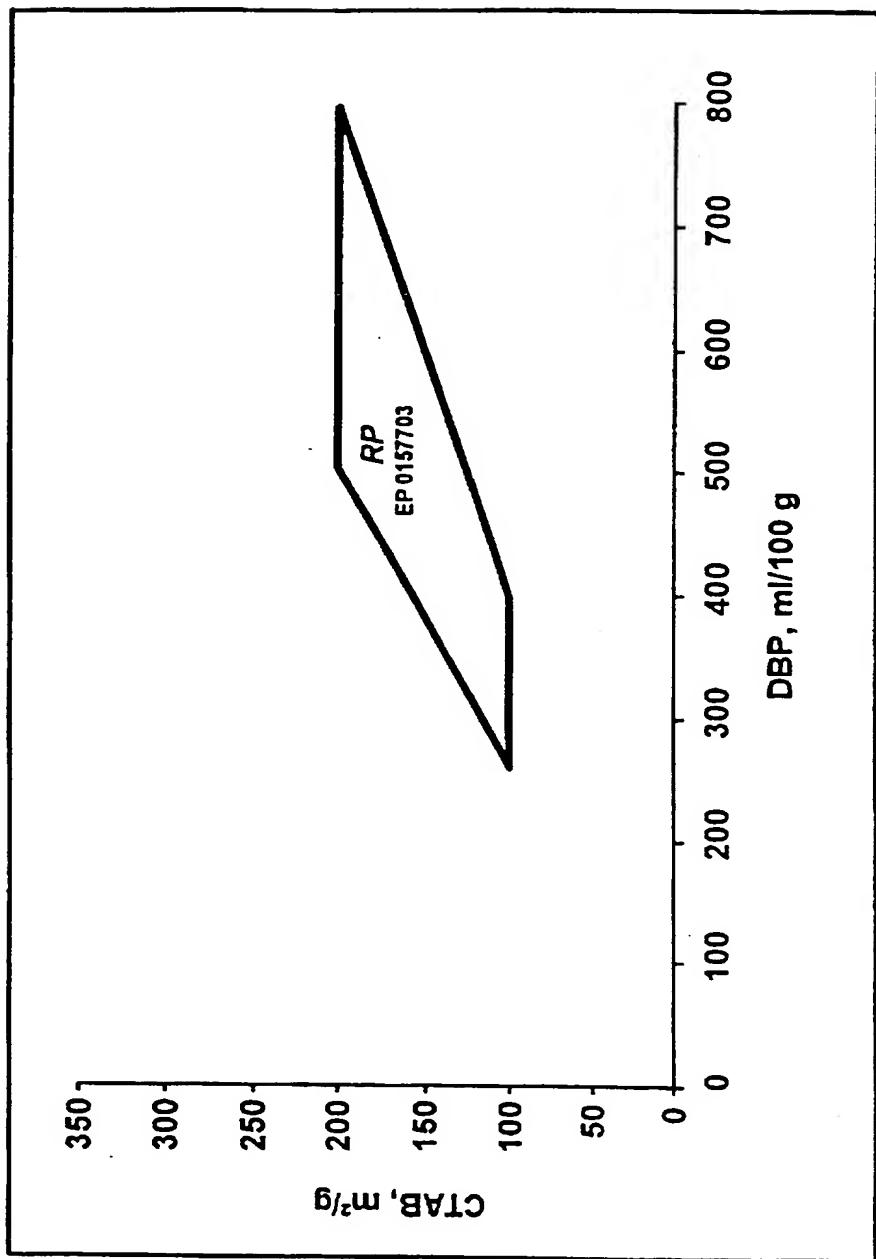
3. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern:

| | |
|--|------------------------------|
| BET-Oberfläche | 35 bis 350 m ² /g |
| Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche | 0,8 bis 1,1 |
| Porenvolumen PV | 1,6 bis 3,4 ml/g |
| Silanolgruppendiffiziente (V_2 = Verbrauch an NaOH) | 6 bis 20 ml |
| Mittlere Aggregatgröße | 250 bis 1500 nm |
| CTAB-Oberfläche | 30 bis 350 m ² /g |
| DBP-Zahl | 150 bis 300 ml/100 g |
| V_2/V_1 nach Hg-Porosimetrie | 0,19 bis 0,46 |
| DBP/CTAB | 1,2 bis 2,4 |

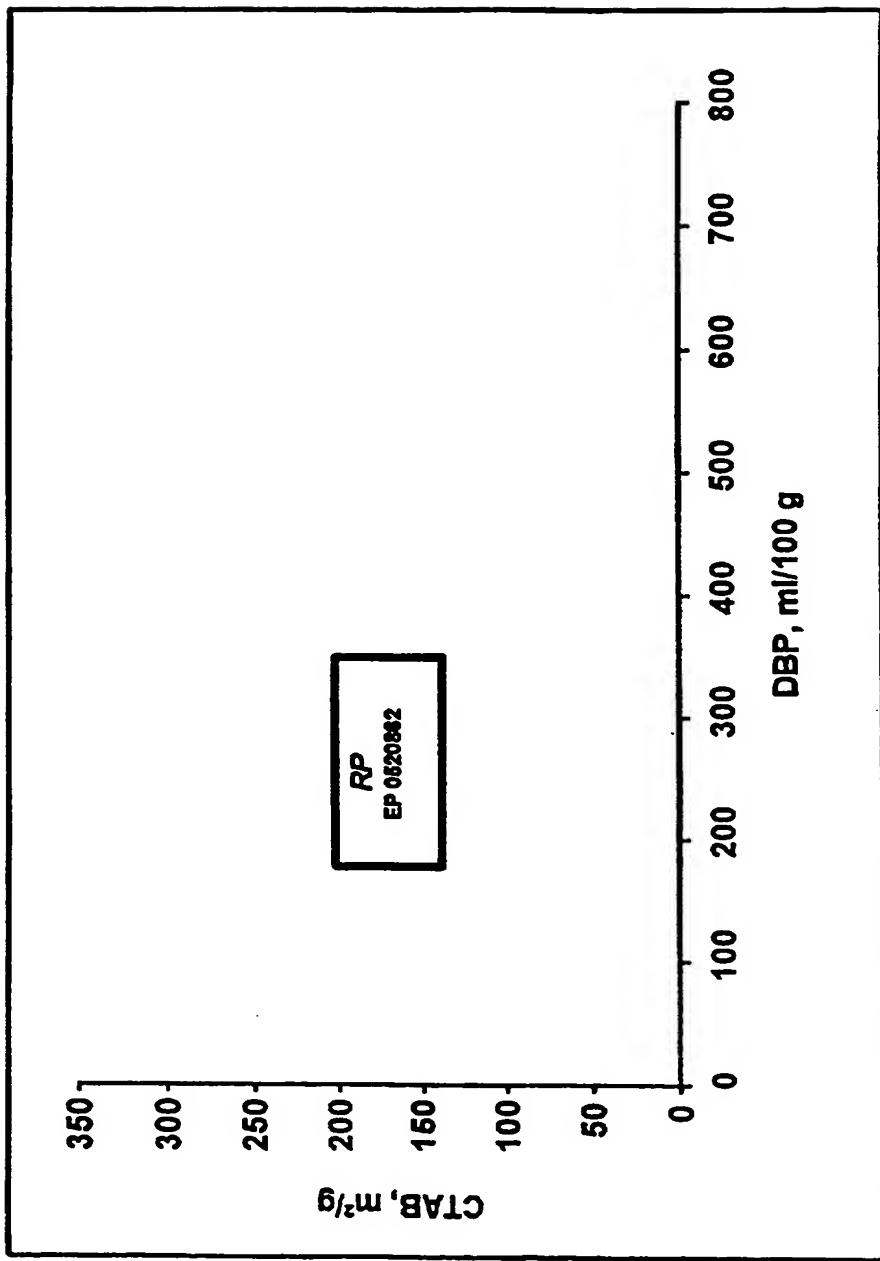
als Füllstoff enthalten.



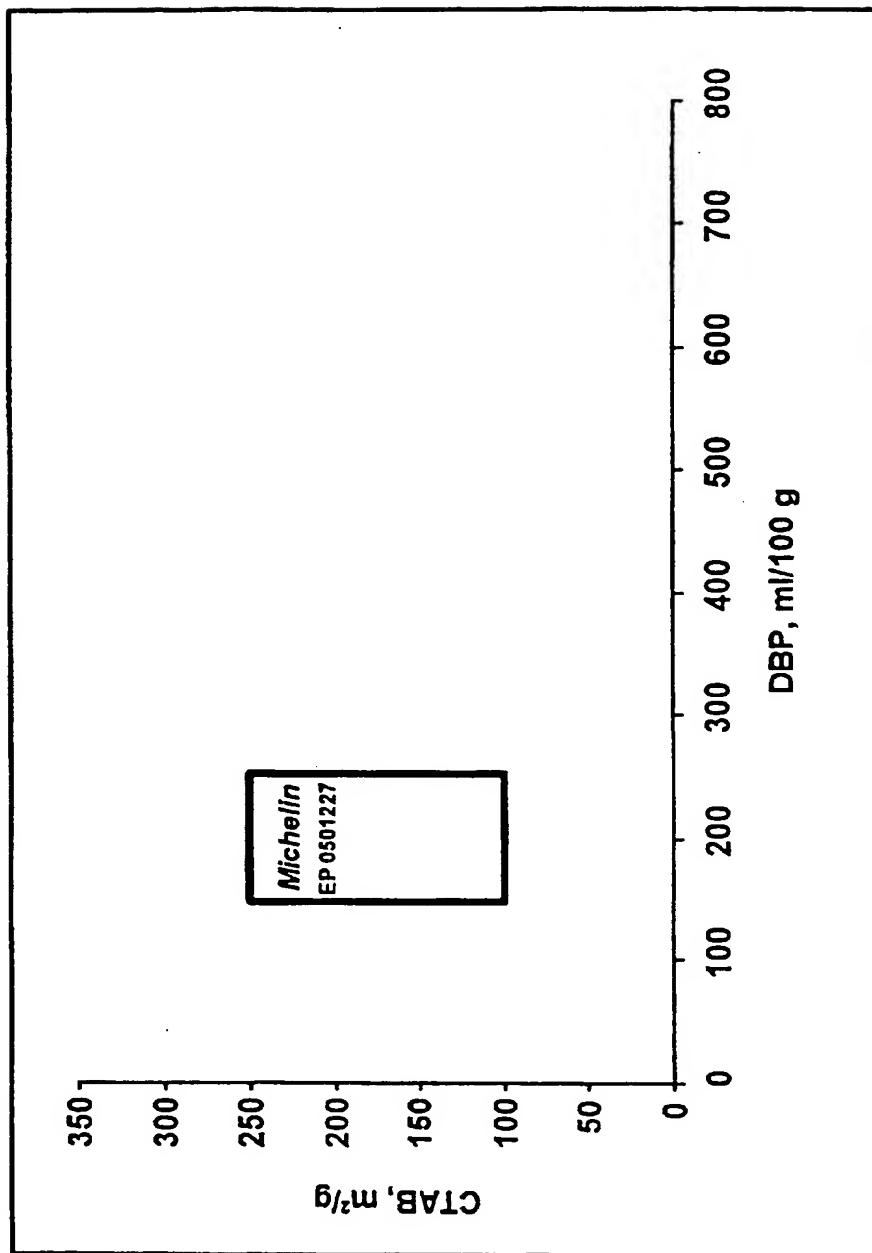
FIGUR 1



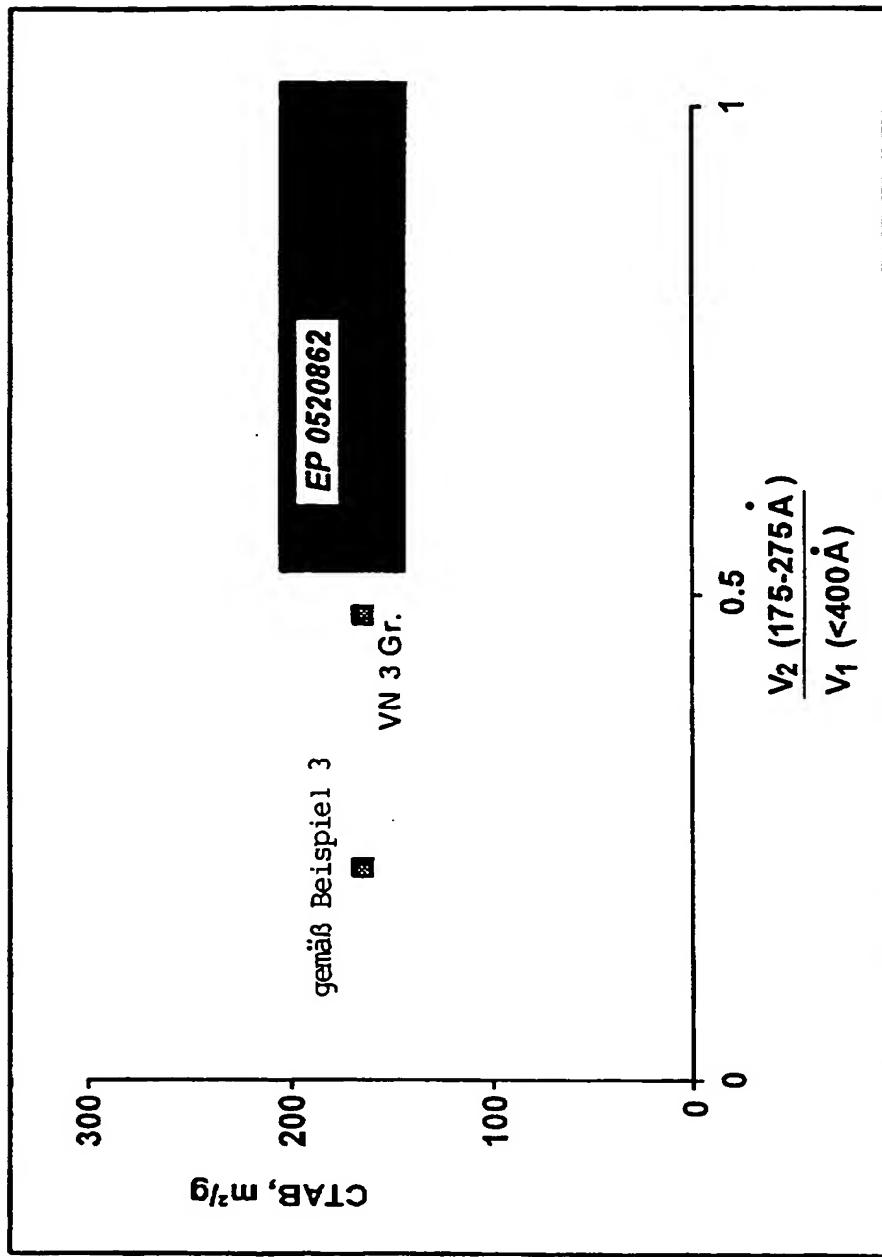
FIGUR 2



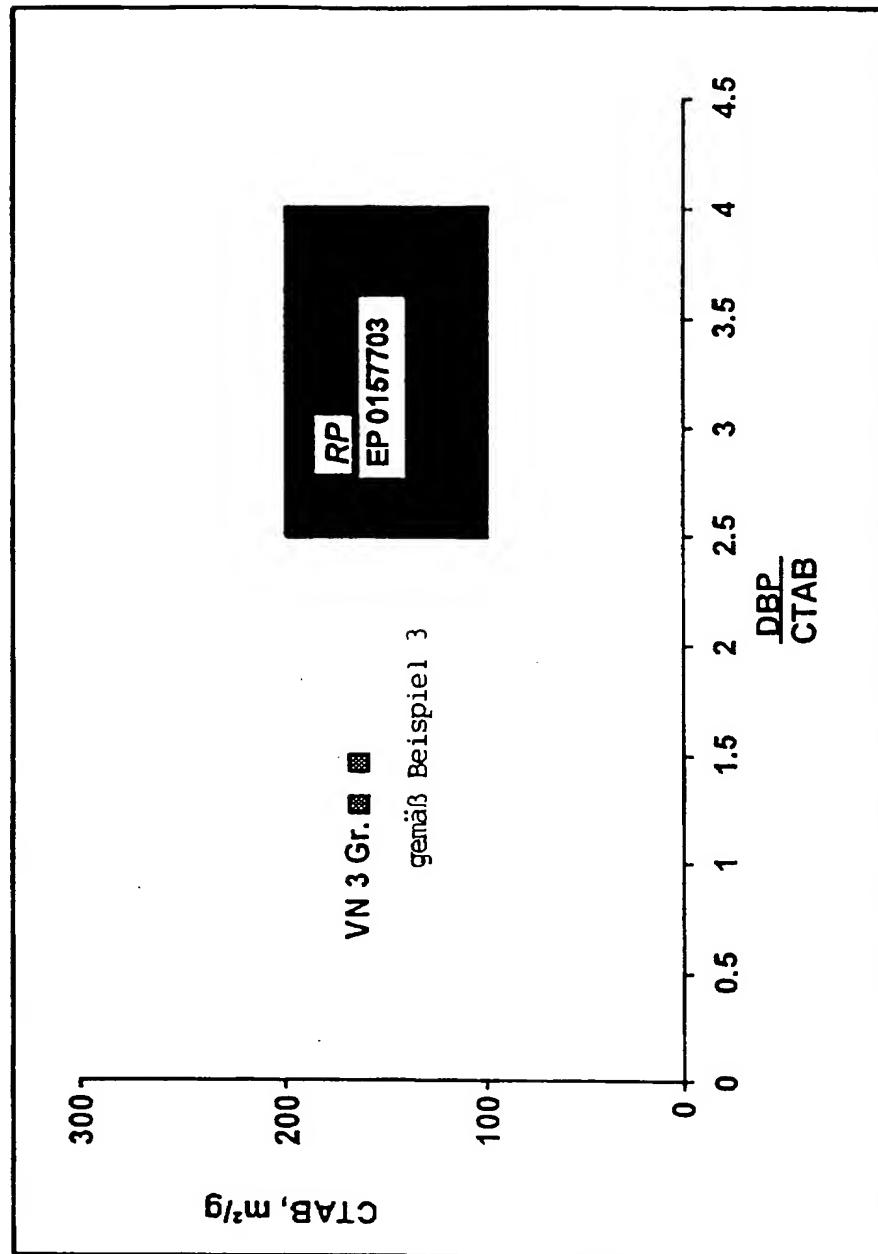
FIGUR 3



FIGUR 4



FIGUR 5



FIGUR 6



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 5165

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | | | |
|---|---|---------------------|--|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrieb Ansprech | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) | | |
| D,A | EP-A-0 157 703 (RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE) * Ansprüche 1,2 * --- | 1 | C01B33/193 C08K3/36 C08L21/00 | | |
| D,A | EP-A-0 501 227 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN & CIE) --- | | | | |
| D,A | EP-A-0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) --- | | | | |
| A | DE-A-14 67 019 (DEUTSCHE GOLD- U. SILBER-SCHEIDEANSTALT, VORM. ROESSLER) * Ansprüche; Beispiel * * Seite 4 : Ende 3. Absatz * --- | 2 | | | |
| A | EP-A-0 407 262 (RHONE-POULENC CHIMIE) * Ansprüche 9,13-15,19 * * Seite 3, Zeile 45 - Zeile 46 * ----- | 2 | | | |
| RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) | | | | | |
| C01B | | | | | |
| Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | | | |
| Recherchemart | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | | | |
| DEN HAAG | 19. Dezember 1994 | Brebion, J | | | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | | | |
| A : technologischer Hintergrund | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | | | |
| O : handschriftliche Offenbarung | L : aus einem Gründen angeführtes Dokument | | | | |
| P : Zwischenliteratur | A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | | |